

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

ФОМИНОЙ ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

«Превращения компонентов соломы пшеницы

в среде суб- и сверхкритического этанола»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 05.21.03 - Технология и оборудование химической

переработки биомассы дерева; химия древесины

Актуальность темы диссертации. Химическая и биохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья остается одним из приоритетных направлений химической технологии. Однако, в данном направлении отмечаются сырьевые и экологические проблемы. Проблема истощения запасов древесины решается использованием в качестве сырья отходов сельского хозяйства, в частности, соломы злаков. Развитие органосольвентных способов обработки лигноцеллюлозного сырья является одним из путей решения экологических проблем. Возможность разделения продуктов обработки растительного сырья органическими растворителями на отдельные компоненты для их последующей переработки (целлюлозы для ферментативного гидролиза, лигнина для выделения индивидуальных соединений, гемицеллюлоз в виде легко перерабатываемого раствора углеводов), привлекает внимание к органосольвентным технологиям.

Представленное диссертационное исследование посвящено изучению этанолиза пшеничной соломы в суб- и сверхкритических условиях с целью подготовки сырья к ферментативному гидролизу. Работа направлена на поиск и развитие инновационных направлений использования растительной биомассы для получения как традиционных, так и новых конкурентоспособных продуктов.

В настоящее время нет достаточных сведений о направлениях химических превращений компонентов лигноцеллюлозного сырья в суб- и сверхкритических условиях этанолиза, о составе продуктов, получаемых при изменении условий процесса, о принципах подбора растворителей. Эти сведения необходимы для практической реализации технологии биохимической переработки соломы с получением ценных продуктов, поэтому диссертационное исследование Фоминой Е.С. является актуальным.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Структура и логика изложения соответствуют целям работы. Основные научные положения базируются на современных представлениях о механизме процесса этанолиза лигноцеллюлозного сырья, а выводы представляют собой их дальнейшее развитие и детализацию.

Достоверность и новизна научных положений. Научная новизна заключается в подтверждении возможности использования суб- и сверхкритического этанолиза для переработки соломы в ценные продукты и

получении новых данных о химических превращениях компонентов биомассы соломы в среде этанола в широком интервале температур.

Автором показано, что в субкритических условиях доминирующими процессами являются нарушение межмолекулярного взаимодействия компонентов и деполимеризация легкогидролизуемых макромолекул полисахаридов и лигнина, в сверхкритических условиях – фрагментация лигнина, гидролиз целлюлозы, процессы конденсации и коксования продуктов этанолиза.

Установлено влияние технологических параметров (температуры, давления, продолжительности), кислотного катализатора и метилирующего реагента на выход продуктов этанолиза, их групповой и индивидуальный состав, а также реакционную способность целлюлозы соломы к ферментативному гидролизу.

Анализ представленной работы позволяет сделать вывод о том, что полученные автором результаты отвечают критериям новизны и достоверности. Результаты исследования вносят существенный вклад в развитие фундаментальных представлений в области химии древесины и могут быть интересны широкому кругу ученых.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена значительным объемом экспериментальной работы, выполненной с применением комплекса современных методов химического и спектрального анализов, и подтверждается публикациями основных результатов работы в рецензируемых печатных изданиях.

Оценка содержания диссертации. Рецензируемая работа состоит из введения, трех глав, выводов и библиографического списка (162 источника отечественных и зарубежных авторов) и изложена на 141 странице машинописного текста, включает 24 таблицы и 44 рисунка.

Во введении (стр. 4-6) обоснована актуальность темы, сформулированы цели работы, показана научная новизна результатов и их практическая значимость.

Глава 1 (литературный обзор, стр. 7-32). Приведен аналитический обзор литературы по теме диссертации. Автор анализирует существующие методы подготовки лигноцеллюлозного сырья для ферментативного гидролиза, отмечая их достоинства и недостатки; рассматривает понятие алкоголиза в химии растительного сырья, подробно приводит имеющуюся в литературных источниках информацию об использовании для этой цели методов субкритического и сверхкритического этанолиза, о предполагаемых направлениях химических превращений основных компонентов лигноцеллюлозного сырья в условиях этанолиза. На основании проведенного анализа автор убедительно обосновывает перспективность использования суб- и сверхкритического этанолиза для переработки лигноцеллюлозного сырья и формулирует направления исследований диссертационной работы.

В целом литературный обзор написан хорошим языком с использованием как классических трудов по химии растительного сырья, так и современных, в том числе, зарубежных литературных источников.

Глава 2 (объекты и методы исследования, стр. 33-44). Описана подготовка лигноцеллюлозного сырья (солома пшеницы); приведены критические параметры использованных растворителей (этанол, диметилкарбонат, вода), условия мягкого этанолиза в аппарате Сокслета, условия и устройство лабораторных установок для проведения суб- и сверхкритического этанолиза; схема фракционирования этанольного экстракта. Указано, что при определении состава соломы и твердых продуктов этанолиза применяли стандартные методы, а ИК-спектры регистрировали на инфракрасном спектрофотометре «IRAffinity-1». Подробно описаны методы исследования состава продуктов этанолиза, для чего применялось современное оборудование: химический состав фракций этанольного экстракта анализировали на хроматографе фирмы «AgilentTechnologies», спектры ЯМР фракций этаноллигнина регистрировали на импульсном спектрометре BrukerDPX 250, элементный анализ выполняли на анализаторе «Vario MICRO CUBE». Отдельно описана методика ферментативного гидролиза.

Глава 3 (обсуждение результатов, стр. 45-121). Приведено обсуждение результатов исследования. При этом логика выполненного исследования точно соответствует целям работы, сформулированным во введении.

В начале главы показан компонентный и элементный состав используемой в работе соломы. Затем идет обсуждение динамики выхода этанольного экстракта, компонентного и элементного состава твердых продуктов суб- и сверхкритического этанолиза. Показано, что повышение давления, температуры и продолжительности процесса увеличивают как выход экстрагируемых веществ, так и деструкцию твердых продуктов этанолиза (гидролиз полисахаридов и делигнификация). Установлено, что в субкритических условиях процесса конверсия биомассы соломы происходит в основном вследствие нарушения межмолекулярного взаимодействия ее компонентов и гидролиза пентозанов. Деполимеризация лигнина и целлюлозы протекает в более жестких условиях сверхкритического этанолиза.

В следующей части работы изучен фракционный состав этанольных экстрактов мягкого, суб- и сверхкритического этанолиза: продуктов превращения полисахаридов и лигнина.

При фракционировании этанольных экстрактов низкомолекулярные продукты гидролиза полисахаридов выделены преимущественно в составе водорастворимых соединений. Показано, что в гидролизатах фракций, выделенных при температуре до 250 °С, преобладают пентозы. При переходе в сверхкритическую область при температурах процесса более 285 °С содержание углеводов во фракции снижается при одновременном повышении в составе их гидролизатов доли глюкозы. Кроме того, во фракциях обнаружено присутствие аминокислот, карбоновых кислот, гидроксикислот и спиртов, а также продуктов вторичных превращений моносахаридов.

Отмечено, что фрагментация лигнина включает реакции гидролиза сложных и простых эфиров, деметоксилирования, дегидратации, деалкилирования, этерификации и конденсации ароматических структур, интенсивность которых определяется температурой процесса этанолиза. Полученные автором результаты свидетельствуют о возможности присутствия эфирных связей между лигнином и углеводами соломы и о преобладающем содержании в составе лигнина гваяцильных и *п*-кумаровых структурных фрагментов.

В дальнейших исследованиях на основании результатов изучения химических превращений компонентов в условиях этанолиза для повышения эффективности процесса делигнификации соломы автором было предложено использование в условиях сверхкритического этанолиза кислотного катализатора и метилирующего реагента. В качестве кислотного катализатора использована вода, присутствие которой в составе растворителя не нарушает экологичность этанолиза. Исследование влияния содержания воды в водно-спиртовой смеси на выход и состав растворимых продуктов позволило установить: присутствие воды, усиливает гидролиз полисахаридов; снижает растворяющую способность водно-этанольной смеси по отношению к продуктам фрагментации лигнина и способствует процессам их конденсации; повышает содержание лигнина в твердых продуктах этанолиза.

Автором предложен и впервые в мировой практике выполнен сверхкритический этаноллиз растительной биомассы в присутствии метилирующего реагента, в качестве которого использован диметилкарбонат, имеющий близкие с этанолом критические параметры. Показана высокая эффективность процесса. При температуре 285 °С в течение 10 мин около 95 % биомассы соломы превращается в газы и растворимые продукты с высоким содержанием ароматических соединений. На основании сравнительного анализа состава низкомолекулярных продуктов деполимеризации основных компонентов биомассы соломы, полученных в условиях сверхкритического этанолиза и сверхкритической экстракции диметилкарбонатом, предложены схемы химических превращений полисахаридов и лигнина, предполагающие радикальный разрыв связей.

Во введении и литературном обзоре, автор рассматривает этаноллиз, как метод подготовки ферментативного гидролиза, поэтому завершает работу исследованием процесса ферментативного гидролиза исходной соломы и твердых остатков этанолиза соломы. Установлено, что обработка соломы в среде субкритического этанола повышает выход продуктов ферментализации в 5,3 раза. Автор предполагает, что это связано с удалением из биомассы соломы пентозанов и частично лигнина.

Выводы (стр.122-123) содержат обобщение результатов диссертации в целом. Выводы соответствуют представленным экспериментальным данным.

Библиографический список (стр. 124-141) включает 162 наименования, из которых 105 зарубежные публикации и 57 работ отечественных авторов, из них монографий 15, обзоров 2 (1 на русском и 1 английском языках), 115 статей

(18 на русском и 97 на английском языках), 2 автореферата докторских диссертаций, 8 учебников и учебных пособий, 17 тезисов докладов (12 на русском и 5 на английском языках), 2 практикума, 1 интернет источник. Спектр публикаций от 1953 до 2018 годов.

Замечания. По содержанию и оформлению работы Фоминой Е.С. возникли следующие вопросы и замечания.

1). На стр. 11-12 литературного обзора диссертации автор «смешивает» понятия «экстракция» и «алкоголиз». Экстракция является массообменным процессом и не приводит к изменению экстрагируемых веществ. А алкоголиз, являясь химическим процессом, приводит к образованию новых химических соединений. Так, например, под алкоголизом понимается деструкция целлюлозы под действием кислот в среде органических спиртов (см. работы В.М. Никитина, 1978 и З.А. Роговина, 1972), который приводит к образованию гликозидов.

По этой же причине некорректным кажется сравнение результатов суб- и сверхкритического этанолиза с результатами мягкого этанолиза в главе 3 диссертации. Обработка растительного сырья в аппарате Сокслета является экстракцией и не должна приводить к образованию новых продуктов, в отличие от суб- и сверхкритического этанолиза.

2). Глава 2 работы называется «Объекты и методы исследования». Подпункт 2.1 – «Подготовка исходных материалов». В этом подпункте приведена методика подготовки соломы и критические параметры растворителей. По моему мнению, данный подпункт следовало назвать «Характеристики исходных материалов» и дополнить его характеристиками соломы (компонентный состав, влажность, зольность и элементный состав). Эти данные показаны в начале главы 3 «Обсуждение результатов» и кажутся там неуместными.

3). Автор настаивает на роли воды как кислотного катализатора, что вызывает сомнение, так как в опубликованных источниках неоднократно отмечается, что в процессе обработки растительного сырья бинарными водно-органическими смесями делигнификация происходит в кислой среде из-за гидролитического отщепления различных кислот от компонентов сырья, в основном уксусной. В частности, делигнификация в субкритических условиях 50 %-м этанолом приводит к снижению pH к концу варки с 6,5 до 2,8 - 3,0 (Технология целлюлозно-бумажного производства, Т. I, Ч. 2, 2003). Об образовании карбоновых кислот в процессе этанолиза сам автор пишет неоднократно (стр. 46, 58, 65).

4). Во введении и литературном обзоре, автор рассматривает этанолиз, как метод предподготовки ферментативного гидролиза. Однако проверке эффективности суб- и сверхкритического этанолиза как метода предподготовки к ферментативному гидролизу отводится небольшая часть эксперимента – описание результатов занимает только 4 из 75 страниц экспериментальной части. При этом при проведении ферментализации варьировали только продолжительность процесса (4 и 48 ч). В данном случае существовала

возможность организовать эксперимент с использованием методов планирования эксперимента и определить оптимальные условия как предподготовки, так и ферментализа.

5). На стр. 121 п. 3.5 «Влияние условий процесса этанолиза на выход продуктов ферментативного гидролиза полисахаридов соломы» автору следовало отметить, что не рекомендуется проводить предподготовку к ферментативному гидролизу 96 %-м этанолом при температурах выше 285 °С. Поскольку, автором установлено протекание процессов поликонденсации продуктов фрагментации полисахаридов и лигнина, а также коксование твердых продуктов этанолиза в интервале температур 285...355 °С (стр. 62), которые, вероятно, и приводят к снижению суммарного выхода водорастворимых углеводов твердых продуктов ферментализа с предобработкой (стр. 121).

6). В тексте диссертации не отражены данные по статистической обработке результатов экспериментов (на стр. 40, 42, 44 указаны только доверительная вероятность и относительная погрешность измерений), что снижает достоверность представленных результатов.

7). На стр. 56 – не ясно, в соответствии с каким литературным источником выполнялось определение доли легко и трудногидролизуемых полисахаридов – [47] или [115].

8) На стр. 23 автор дает ссылку [80] на работу Н.Н. Непенина, Ю.Н. Непенина. При этом, в библиографическом списке допущена ошибка в названии. Указано «Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы» - должно быть «Технология целлюлозы. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы».

9). В тексте диссертации встречаются ошибки и опечатки (стр. 30, 40, 53, 83, 100), например «дествукция», «бромид-броматный» и др.

Отмеченные недостатки не снижают высокой оценки работы.

Публикации, автореферат. Основные научные положения диссертации достаточно полно отражены в 15 публикациях, в том числе 5 из списка ВАК, 1 статья в издании, входящем в базу данных Scopus, 3 – в Web of Science, тезисах и материалах докладов на региональных и всероссийских конференциях.

В целях сокращения материала, представленного в автореферате, автор применяет метод обобщения, поэтому последовательность и форма представления результатов несколько отличается от текста диссертации. Однако, в целом, автореферат соответствует содержанию диссертации.

Заключение. Представленная на отзыв диссертационная работа Фоминой Елены Сергеевны «Превращения компонентов соломы пшеницы в среде суб- и сверхкритического этанола» является логично построенным исследованием, написана грамотным научным языком, содержит значительное количество иллюстративного материала и таблиц, обширную библиографию по исследуемой проблеме.

В целом, можно заключить, что представленная на отзыв работа полностью соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых

степеней» (утв. постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи превращения компонентов соломы пшеницы в среде суб- и сверхкритического этанола, имеющей значение для развития химии растительного сырья. Фомина Елена Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 - Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Официальный оппонент

Каретникова Наталья Викторовна – кандидат химических наук по специальности 05.21.03 - Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

 Н.В. Каретникова

тел.: +79082240239, E-mail: karetnikova.tata@yandex.ru

Подпись Н.В. Каретниковой заверяю
Заместитель Ученого секретаря
Ученого совета ФГБОУ ВО
«СибГУ им. М.Ф. Решетнева»



 А.И. Криворотова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (СибГУ им. М.Ф. Решетнева)

Адрес организации: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, ауд. 139

тел.: (391) 2-27-37-10, (391) 2-27-86-19

E-mail: alashkevichud@mail.sibsau.ru

03.06.2019